

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-289448

(43)Date of publication of application : 21.11.1989

(51)Int.Cl.

A23F 3/38

A23F 5/20

(21)Application number : 63-118165

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 17.05.1988

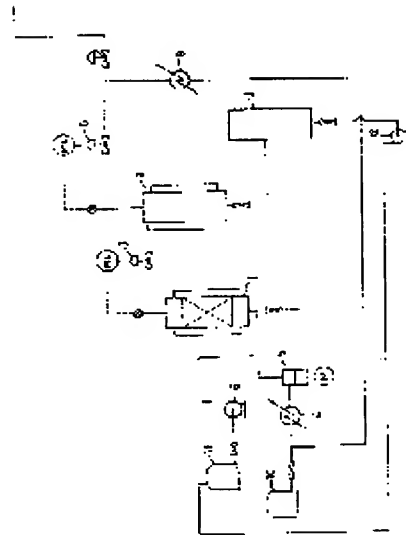
(72)Inventor : SATO SANEHIRO  
TAKESHITA MICHIO  
KONO TAKASHI  
IIIDA HIROYUKI

## (54) DECAFFEINATING PLANT MATERIAL

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To raise removal ratio of caffeine without extracting useful substances from a plant material by extracting and removing caffeine from the plant material with a solution prepared by adding a specific organic solvent to a fluid made into a supercritical state from a gas.

**CONSTITUTION:** The bottom of an extractor 1 is charged with water, a plant material is packed into the upper part of the container, a gas such as carbon dioxide is introduced from a storage tank 10 to a heat exchanger 4, liquefied and fed to the bottom of the extractor 1 by a circulating pump 5. An organic solvent of 1-4C lower aliphatic saturated monohydric alcohol base is sent from a storage tank 11 to a delivery piping of the circulating pump 5 by a supply pump 6 and blended with the carbon dioxide. The pressure of the circulating solution in a supercritical state, containing water provided with caffeine is reduced by a pressure-control valve 8 set in a conduit from a separator 2 to a heat exchanger 9, a first component is gasified and separated into gas and liquid by the separator 2. A second component containing caffeine is introduced to a separating system 3 to separate caffeine.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-289448

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>A 23 F 3/38  
5/20

識別記号

庁内整理番号

6712-4B  
6712-4B

④ 公開 平成1年(1989)11月21日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

④ 発明の名称 植物材料の脱カフェイン化法

② 特 願 昭63-118165

② 出 願 昭63(1988)5月17日

⑦ 発 明 者 佐 藤 修 弘 山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部興産株式会社宇部ケミカル工場内

⑦ 発 明 者 竹 下 道 夫 山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部興産株式会社宇部ケミカル工場内

⑦ 発 明 者 河 野 敬 山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部興産株式会社宇部ケミカル工場内

⑦ 発 明 者 飯 田 洋 行 山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部興産株式会社宇部ケミカル工場内

⑦ 出 願 人 宇 部 興 産 株 式 有 限 公 司 山口県宇部市西本町1丁目12番32号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

植物材料の脱カフェイン化法

## 2. 特許請求の範囲

植物材料を、水の存在下に、ガスから超臨界状態となした流体(第一成分)と超臨界状態下で接触させ、前記植物材料からカフェインを抽出除去する方法において、前記流体(第一成分)に、エントレーナー(第二成分)として炭素数1~4個の低級脂肪族飽和一価アルコール類から選ばれた少なくとも1種のアルコール系有機溶剤を添加して得られた溶液を使用することを特徴とする植物材料の脱カフェイン化法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、植物材料の脱カフェインに関するものである。さらに詳しくは、植物材料、例えばコーヒーおよび茶などを、あるいはまたそれらの水抽出物または溶剤抽出物を、水の存在下に、ガスから超臨界状態となした流体、例えば二酸化炭素

ガスの超臨界状態の流体にアルコール系有機溶剤を添加して得られた溶液と超臨界状態下に接触させ、カフェインを選択的に抽出除去して、脱カフェイン化された抽出残渣物を得る方法に関するものである。なお、上記脱カフェイン化された抽出残渣物は、脱臭剤、特に、その高められた安全性から例えば口臭除去効果を持ったチューインガムなど食品に添加する脱臭剤に効果的に使用できる。

(従来技術の説明)

脱臭剤市場分野においては、近年多岐に渡る製品が企業化されているが、その中でも緑茶抽出物をベースにした脱臭剤は、天然かつ食品を原料として使用することによる安全性の強みもあって、例えば上記のような口臭除去効果を持ったチューインガムなど大量の商品が市場に出回っている。

しかしながら、これらの商品が食品分野に使用される以上、その安全性の面においてこれらの商品は何れも、カフェインの含有割合が必ずしも満足のいくものではなく、脱カフェイン化された植物材料、例えば脱カフェイン化されたコーヒーお

よび茶などに対する需要が長い間存在してきた。植物材料の脱カフェイン化に対する通例の従来技術は、主に有機溶剤、例えばエステル、塩素化炭化水素、芳香族炭化水素などを使用し、これらの溶剤を直接植物材料またはその水性抽出物の何れかと、所望の程度のカフェイン低減が達成されるまで接触させ、そして脱カフェイン化された植物材料またはその水性抽出物を、次の処理が許されるようにカフェインを含んだ溶液から分離する溶剤抽出法であり、例えば、トリクロロエチレンを使用する方法が米国特許第 1502222号、第 1977416号、第 3671262号および第 3769033号に記載されている。

これらの有機溶剤をベースとした脱カフェイン化法は、幾つかの欠点を有している。すなわち、上述のような有機溶剤による抽出法では、芳香物質のような有用物質の大部分が同時に抽出され、カフェインの選択的抽出が困難である。さらに、それから例えばコーヒーまたは茶のような飲料が製造されるような植物材料を処理するために、有

機溶剤を使用する場合、今日の医学的認識の水準により健康上安全であるような僅かな量の有機溶剤が植物材料中に残留するように、有機溶剤を煩雑なかつ経費のかかる方法によって出来るだけ完全に除去しなければならない。従って、これらの徹底した処理により、例えば有機溶剤により脱カフェインされた茶が香気およびフレーバーに乏しいなど、未処理物に比べて官能的に品質の劣下が認められるという欠点が生じる。また、有機溶剤の除去には著しい技術的かつ分析的経費が必要であるし、脱カフェインに提案された前記のような有機溶剤は可燃性であり、それゆえ、工業的な適用に対しては相応する課題を投げかけるなどの問題点もあるのである。

このような欠点を回避するために最近では、超臨界二酸化炭素による抽出法が用いられるようになってきている。これは、超臨界圧力および温度下で溶剤となる気体、例えば水を含む二酸化炭素を使用して植物材料またはその水性抽出物からカフェインを抽出除去する方法であり、かかる方法は、

米国特許第 3806619号、第 3843824号および第 3879569号ならびに独国特許第 2005293号およびオーストリア国特許第290962号などに記載されている。

しかしこの方法においても、カフェインを選択的に抽出することはできるが、長い操作時間、非常に高いエネルギー消費および非常に高い装置上の経費を要するなど極めて不経済な欠点を持っているのである。

そこで、これらの欠点を有していない超臨界流体による抽出法として、例えば、特公昭第56-33395号公報には、抽出溶剤として、(a)その第一成分が適用条件でガス状でありかつ(b)その第二成分が単独で、混合物(a)+(b)が適用温度で液状であるような物性を有している成分2種から成る溶液を使用することを特徴とする植物材料からカフェインを選択抽出する方法が開示されている。さらにこれによれば、その第一成分として二酸化炭素、メタン、エタン、エチレンなどのガスを、そしてその第二成分としてプロパン、ブタンおよびそれ以

上高級な脂肪族物質、アセトン、メチルエチルケトンのようなケトン、酢酸メチルまたは酢酸エチルのようなエステルなどを単独でまたは相互に混合して使用することが記載されている。

しかしながら、上記特公昭第56-33395号公報に開示されている第一成分および第二成分の組み合わせによる抽出溶剤（以下、本明細書において溶液という。）を用いての脱カフェイン化処理は、それによって得られた脱カフェイン化された抽出残渣物を脱臭剤、特に食品に添加する脱臭剤に使用する場合において、カフェイン除去率およびカフェイン選択性が低いという欠点があったのである。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

従来公知の植物材料の脱カフェイン化法は、前述のように、それによって得られる抽出残渣物を例えば食品に添加する脱臭剤に使用する場合、前記抽出残渣物中のカフェインの含有割合において、必ずしも満足すべきものではないという問題点があったのである。

それゆえ、本発明の目的は、超臨界流体による抽出法によって、植物材料から有用物質を抽出することなく、短い抽出時間でしかも高い選択性かつ高い除去率をもってカフェインを抽出除去する方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

そこで、本発明者等は、超臨界状態下かつ水の存在下に、植物材料からカフェインを抽出除去する方法において、第一成分としてガスから超臨界状態となした流体、例えば二酸化炭素ガスの超臨界状態の流体を使用し、第二成分として種々の有機溶剤の添加を検討した結果、低級脂肪族飽和一価アルコール類が操作時間の面ではもちろんのこと、カフェイン除去率およびカフェイン選択性の面でも特に優れているという知見を得、本発明に至ったのである。

すなわち、本発明は、植物材料を、水の存在下に、ガスから超臨界状態となした流体（第一成分）と超臨界状態で接触させ、前記植物材料からカフェインを抽出除去する方法において、前記流体

（第一成分）に、エントレーナー（第二成分）として炭素数1～4個の低級脂肪族飽和一価アルコール類から選ばれた少なくとも1種のアルコール系有機溶剤を添加して得られた溶液を使用することを特徴とする植物材料の脱カフェイン化法に関する。

〔本発明の各要件の詳しい説明〕

本発明の方法における溶液としての第一成分としては、植物材料中で天然產生するガスが優れており、例えば健康上無害で、物質の化学的変化をもたらないCO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、SF<sub>6</sub>、Xe、CF<sub>4</sub>、メタン、エタン、エチレン、アセチレン、シクロプロパンなどが好適であり、これらのガスは単独でまたは混合物で使用することができる。

上記第一成分に添加するエントレーナー（第二成分）としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブチルアルコール、sec-ブチルアルコールなどの炭素数1～4個の低級脂肪族飽和一価アルコール類が適当であり、それらを単独でまたは相互に混

合して使用することができる。

これらの溶液としての第一成分および第二成分の選択は、カフェインに対する可能な限り高い選択性および溶解度を持たせるというような選択した適用条件、植物材料の種類および第二成分と一緒に液状の溶液を形成すべき第一成分の性質により決定する。すなわち、第一成分のカフェインに対する溶解性および／または選択性が適用条件で比較的低い場合には、第二成分を生成溶液のカフェインに対する選択性および溶解性が高くなるように選択するのである。

本発明の方法で処理することができる植物材料は、生コーヒー（豆または粉砕したもの）、焙焼コーヒー（豆または粉砕したもの）、茶（緑茶、紅茶、ウーロン茶、磚茶など）、コーラの葉ならびにこれらの天然産物の水抽出物および溶剤抽出物である。

上記固体の植物材料からの脱カフェインは、湿り状態で、殊に天然温度以上の含水量、かつ適用条件下で超臨界状態の第一成分に対する溶解度以

下、すなわち飽和以下の含水量で行うのが良く、本明細書では、「水の存在下に脱カフェインを行う。」と記載している。水の量が少ないと、カフェインの抽出は不完全、すなわち不満足となる傾向がある。一方、水の量が多いと、カフェイン選択性がなくなり、カフェイン以外の有用物質も同時に抽出されるという問題点があるのである。なお、脱カフェインのために、抽出系に水を存在させる方法としては、水で固体の植物材料を加湿する方法、水で第一成分を湿潤させる方法、また、水を第二成分に添加する方法のいずれであっても良い。あるいはまた、それらの方法の組み合わせであっても良い。また、上記植物材料の水抽出物の脱カフェイン化処理では、前記水抽出物から水を、上記に示す前記脱カフェイン化処理で必要とする量の範囲内で、前もって除去することが好ましい。そして、前記メタノール、エタノール等炭素数1～4個の低級脂肪族飽和一価アルコール類から選ばれた少なくとも1種のアルコール系有機溶剤による上記植物材料からの抽出物の脱カフ

ェイン化処理では、前記溶剤抽出物から前記溶剤を後述する前記脱カフェイン化処理で第二成分（エントレーナー）として必要とする量の範囲内まで、前もって除去することが好ましい。さらに前記溶剤以外の溶剤による上記植物材料からの抽出物の脱カフェイン化処理では、該溶剤抽出物から該溶剤を前もって完全に除去することが好ましい。

ところで、本発明の方法の好ましい態様は、溶液の第一成分として超臨界状態の湿ったCO<sub>2</sub>（二酸化炭素）ガスを使用し、そして溶液の第二成分（エントレーナー）としてエタノールを添加して、緑茶、または上記のようにして水または溶剤を前もって部分または完全除去された緑茶の水抽出物または溶剤抽出物からカフェインを選択的に抽出除去する方法である。

ここで、超臨界状態の湿ったCO<sub>2</sub>（二酸化炭素）とは、例えば超臨界状態の二酸化炭素が水の中を通過することによって随伴される量に相当する水、すなわち僅少量の水と二酸化炭素との混合物であ

る。このことは、次表に示す二酸化炭素中の水の溶解度、圧力および温度の関係からも判る。

| 圧 力<br>(kg/cm <sup>2</sup> G) | 温 度 (°C) |      |      |      |      |      |
|-------------------------------|----------|------|------|------|------|------|
|                               | 25       | 31   | 50   | 75   | 100  | 150  |
| 約 51                          | 0.05     | 0.07 | 0.16 | 0.43 |      |      |
| “ 102                         |          |      | 0.18 | 0.34 |      |      |
| “ 153                         |          |      | 0.25 | 0.39 |      |      |
| “ 204                         |          |      | 0.27 | 0.46 | 1.2  | 2.5  |
| “ 408                         |          |      | 0.31 | 0.53 | 1.25 | 2.55 |

（注）表中の数値はH<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>の重量%を示す。

よって、水の添加による二酸化炭素に関する臨界データの変動は、数値的に把握できない程度に僅かである。

溶液の第一成分としての二酸化炭素にとって、温度に関する「超臨界状態」とは、上記の如く水の添加が二酸化炭素に関する臨界データに殆ど影響しない以上、31.6℃より高い温度であり、本発

明の方法の好ましい態様による抽出の温度は、32～100℃、好ましくは32～60℃である。抽出の温度が32℃を下回ると、カフェイン抽出量は急激に減少し、本発明の方法の作業が著しく不経済になり、著しく長い抽出時間が必要になる。

本発明の方法による抽出圧は、少なくとも本発明の方法により使用する溶液（第一成分と第二成分の混合物）が選択した組成および適用温度で液状であるように選択すべきであり、その場合に適用される抽出圧の上限は単に経済的な考慮から決定される。すなわち、抽出圧力が高い場合は、低圧の場合に比べてカフェインの抽出速度は速いが、装置としては高い耐圧性能が要求され、設備に多くのコストがかかる。反対に、抽出圧力として低圧の適用は、僅かな装置上の経費で間に合うことになるが、高圧の場合に比べてカフェインの抽出速度が遅くなり、抽出時間が長くなる。従って、溶液の第一成分としての二酸化炭素にとって圧力に関する

「超臨界状態」とは、温度に関する場合と同様、

水の添加が二酸化炭素に関する臨界データに殆ど影響しない以上、74.3kg/cm<sup>2</sup> Gより高い圧力であり、本発明の方法の好ましい態様による抽出の圧力は、75～500 kg/cm<sup>2</sup> G、好ましくは75～350 kg/cm<sup>2</sup> Gである。

ところで、本発明の方法におけるカフェインの抽出時間は、2～10時間が適当である。

従って、植物材料に対する溶液の量比は、カフェインの抽出時間が上記範囲で出来る限り短いように選択すべきであり、不経済となる大きな溶液量は回避すべきである。

また、本発明の方法では、溶液を循環使用することが望ましい。そこで、溶液の流速、従って溶液の循環流量の程度は、本発明の方法に関する他の選択要因、例えば第一成分および第二成分の種類、操作温度、操作圧力ならびに処理すべき植物材料の種類により、カフェインの抽出時間を上記2～10時間の範囲内で幾らに所望するかによって左右されるのである。

それゆえ、例えば本発明の好ましい態様による

方法では、乾燥した固体の植物材料1g当たりの溶液の量は、第一成分の二酸化炭素については、50～1,000g、好ましくは100～500gであり、そして第二成分（エントレーナー）のエタノールについては、0.5～50 $\mu$ l、好ましくは2～10 $\mu$ lである。

さらに、抽出したカフェインは、公知の分離法で循環溶液から分離される。例えば、吸着剤を用いて循環溶液からカフェインを吸着分離する方法がある。このためにはすべての公知の吸着剤、例えば活性炭、分子篩などが使用される。この場合には吸着剤からカフェインを分離する操作が必要となるが、これは周知の吸着剤再生法により実施することができる。また、吸着の代わりにカフェインを循環系から圧力変化および／または温度変化によって分離することもできる。この方法は、本発明の方法のように、異なった圧力状態および／または温度状態においてその湿和性にギャップを有する脱カフェイン溶液（第一成分と第二成分の混合物）を使用し、分離した第二成分がカフェ

インに対して特に良好な溶解能を有するような場合、カフェインの抽出を特に有利に行うことができる。例えば、カフェインを含有する超臨界状態の循環溶液を、その第一成分がガス状態となるまで減圧し、第一成分を分離した後の濃縮カフェイン溶液を連続的に循環系から抽出し、蒸留などの公知の分離方法でカフェインを分離し、かつ第二成分を循環系に再び供給するのである。

以下、図面を参考にしながら、本発明の方法を詳しく説明する。

第1図は、本発明の方法による植物材料の脱カフェイン化法の一例を示すフロー図である。

すなわち、第1図は、抽出系に水を存在させる方法として、第一成分を水で湿潤させる方法を採用した例であり、本発明の方法で使用する溶液（水で湿潤された第一成分と第二成分との混合物）を用いて植物材料、例えば緑茶から脱カフェインするための循環系を表し、この場合にはこの溶液からのカフェインの除去は、例えば溶液を減圧し、それによって第一成分（例えば二酸化炭素）を気

相となし、カフェインを含有する第二成分（例えばエタノール）からなる液相から第一成分の気相を分離して実施する。抽出器1は、水を張り込んだ缶底部とその上部に抽出材料、例えば乾燥緑茶を堆積した充填部とから構成されている。さらに、抽出器1は、その外周部がジャケットとなっており、抽出器1内を通過する循環溶液を、超臨界状態である所定の温度（32～100℃）まで昇温できるようにになっている。なお、この昇温は、抽出器1の外周部ジャケットによる加熱の方法に限定されるものでなく、抽出器1への循環溶液導入配管中に熱交換器を設けることによってもよい。ガス状もしくは液状の第一成分は、貯槽10から熱交換器4に導かれ、これによって完全に液化され、さらに循環ポンプ5を経由して抽出器1の底部に供給される。一方、第二成分の溶剤は、貯槽11から供給ポンプ6を経由して循環ポンプ5の吐出配管中に供給され、抽出器1への導入に先立って第一成分の液と予め混合される。従って、第一成分および第二成分の混合物である循環溶液の、超

臨界状態である所定の抽出圧力（75～500kg/cm<sup>2</sup>G）までの昇圧は、第一成分および第二成分に対してそれぞれ循環ポンプ5および供給ポンプ6によって行われる。そして、抽出器1内の圧力は、抽出器1から分離器2への導管中に設けられた圧力調節弁7によって一定に保たれる。このようにして、第一成分および第二成分の混合物である循環溶液は、超臨界状態の抽出器1内にその底部より導入され、缶底部の水層を通過中に水を吸収し、さらに上部の充填部を通過中に抽出材料、例えば乾燥緑茶を湿り状態にしてカフェインを選択的に抽出する。カフェインを負荷された水を含有する超臨界状態の循環溶液は、分離器2から熱交換器9への導管中に設けられた圧力調節弁8によって減圧され、その第一成分がガス状となる。このガス状の第一成分と液状の第二成分との混合物は、分離器2へ導かれ、ここで気液分離が行われる。分離器2の操作条件は、例えば温度としては抽出器1内と同じ温度、そして圧力としては50kg/cm<sup>2</sup>G前後で実施される。なお、分離器2においても、

その操作温度の変更が可能のようにその外周部にジャケットが設けられている。そこで、分離器2において、カフェインを含有する第二成分から分離された第一成分ガスは、熱交換器9へ導かれ、ここで再び液化され、貯槽10から熱交換器4への導管中に戻される。こうして循環溶液中の第一成分の循環系が、熱交換器4、循環ポンプ5、抽出器1、分離器2および熱交換器9により形成される。また、カフェインを含有する第二成分は、分離器2から分離系3へ導かれる。ここでカフェインが例えば蒸留など公知の分離法で分離され、第二成分は、溶剤回収ポンプ12によって貯槽11に戻される。こうして循環溶液中の第二成分の循環系が、貯槽11、供給ポンプ6、抽出器1、分離器2、分離系3および溶剤回収ポンプ12により形成されるのである。なお、カフェインおよび一部の水を含有する第二成分の分離器2から分離系3への抜き出しは、連続的もしくはバッチ的に行われる。

これらの操作により、植物材料、例えば緑茶か

らカフェインが高い選択性かつ高い除去率をもって抽出除去されるのである。

#### 〔実施例および比較例〕

以下、実施例および比較例を挙げて、本発明の方法をさらに詳しく説明する。

後記する第2表において、カフェイン除去率(%)は、 $\left\{ \left( \text{抽出物中のカフェインの重量} \right) / \left( \text{抽出材料中のカフェインの重量} \right) \right\} \times 100$ として求めた。また、カフェイン選択率比(ー)は、 $\left( \text{本発明の方法により抽出されたカフェインの重量} / \text{本発明の方法により抽出されたカフェイン以外の抽出物の重量} \right) / \left( \text{抽出残渣物中のカフェインの重量} / \text{抽出残渣物中のカフェイン以外の重量} \right)$ として求めた。

なお、カフェインの量は、液体クロマトグラフによる定量分析により次のようにして求めた。

すなわち、予め既知量のカフェインを液体クロマトグラフにかけてクロマトグラムを描かせ、そのピーク面積を求め、このピーク面積とカフェインの量とから検量線を作成しておき、次に上記抽

出材料、抽出物、抽出残渣物などの試料を同様に液体クロマトグラフにかけてクロマトグラムを描かせ、そのピーク面積を求め、前記検量線から試料中のカフェインの量を求めたのである。

#### 実施例1

第1図に類似の第2図による実験装置で乾燥緑茶を、水で湿潤された超臨界状態の二酸化炭素にエントレーナーとしての第二成分を添加した溶液で処理し、緑茶中のカフェインを抽出除去した。

すなわち、その底部が網目状になった内筒を持つ抽出器21の内筒部に乾燥緑茶(サンプル)を10g仕込んだ。なお、サンプルが吹き飛ばないようにサンプルの上下には、ガラスウールを詰めておいた。さらに、抽出器21の底部に蒸留水を15g仕込んだ。そこで、液体二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)を736ml/hの供給速度でCO<sub>2</sub>ポンプ24から熱交換器25へ導き、冷媒により完全に液化した後、CO<sub>2</sub>ポンプ26を経由して抽出器21に供給し、抽出器21を昇圧するとともに、抽出器ヒーター28を用いて抽出器21を昇温して、抽出器21

内を超臨界状態(温度:50℃、圧力:300kg/cm<sup>2</sup>G)とした。なお、抽出器21内の圧力は、抽出器21から第一分離器22への導管中に設けられた圧力調節弁29によって一定に保たれた。これにより、供給されたCO<sub>2</sub>は、抽出器21内にて水で湿潤され、さらに、サンプルの乾燥緑茶の充填層内を通過中に緑茶を湿り状態にしてカフェインを選択的に抽出した。エントレーナーとしての第二成分としてエタノールが、抽出器21への導入に先立って、エントレーナー供給ポンプ27によって15ml/hの供給速度で液体CO<sub>2</sub>と予め混合された。カフェイン、水およびエタノールを含有する超臨界状態のCO<sub>2</sub>は、抽出器21の上部より抜き出され、第一分離器22から第二分離器23への導管中に設けられた圧力調節弁30にてガス状態まで減圧され、抽出器21と同一温度および圧力50kg/cm<sup>2</sup>Gに保持された第一分離器22に導かれた。ここで、ガス状のCO<sub>2</sub>とカフェインを含有するエタノール溶液とに分離された。そして、ガス状のCO<sub>2</sub>は、第一分離器22の頂部より抜き出



され、圧力調節弁30および第二分離器23を経由し、さらに圧力調節弁31にて大気圧まで減圧された後、大気中にブローされた。上記操作は、5時間実施された。そこで、本実施例1における実験条件を第1表に、そして実験結果を第2表に示す。

#### 比較例1

エントレーナーとしての第二成分としてエタノールに代えてアセトンを使用したほかは、実施例1と同様にして原料緑茶からのカフェイン抽出を行った。

#### 比較例2

エントレーナーとしての第二成分を添加しないほかは、実施例1と同様にして原料緑茶からのカフェイン抽出を行った。この場合、カフェインおよび水を含有する超臨界状態のCO<sub>2</sub>は、抽出器21の上部より抜き出された。また、第一分離器22において、ガス状のCO<sub>2</sub>とカフェイン溶液とに分離された。

そこで、本比較例1および2における実験条件

を第1表に、そして実験結果を第2表に示す。

第1表 実験条件

| 項 目                        |                              | 実施例   | 比 較 例 |     |
|----------------------------|------------------------------|-------|-------|-----|
|                            |                              | 1     | 1     | 2   |
| CO <sub>2</sub> 供給量 (ml/h) |                              | 736   | 736   | 736 |
| 抽出時間 (H)                   |                              | 5     | 5     | 5   |
| 圧 力                        | 抽出器 (kg/cm <sup>2</sup> G)   | 300   | 300   | 300 |
|                            | 第一分離器 (kg/cm <sup>2</sup> G) | 50    | 50    | 50  |
|                            | 第二分離器 (kg/cm <sup>2</sup> G) | 0     | 0     | 0   |
| 温 度                        | 抽出器 (℃)                      | 50    | 50    | 50  |
|                            | 第一分離器 (℃)                    | 50    | 50    | 50  |
|                            | 第二分離器 (℃)                    | 常温    | 常温    | 常温  |
| エントレーナー (第二成分)             | 種 類                          | エタノール | アセトン  | —   |
|                            | 全供給量 (ml)                    | 75    | 75    | 0   |
| サンプル仕込み量 (g)               |                              | 10    | 10    | 10  |
| 蒸留水仕込み量 (g)                |                              | 15    | 15    | 15  |

第2表 実験結果

| 項 目                     |  | 実施例  | 比 較 例 |      |
|-------------------------|--|------|-------|------|
|                         |  | 1    | 1     | 2    |
| 抽出材料中の<br>カフェインの重量 (g)  |  | 0.24 | 0.24  | 0.24 |
| 抽出物中の<br>カフェインの重量 (g)   |  | 0.23 | 0.14  | 0.06 |
| 抽出残渣物中の<br>カフェインの重量 (g) |  | 0.01 | 0.10  | 0.18 |
| 抽出残渣物中の<br>カフェイン含有率 (%) |  | 0.11 | 0.98  | 1.80 |
| カフェイン除去率<br>(%)         |  | 95   | 59    | 25   |
| カフェイン選択率比<br>(—)        |  | 1270 | 157   | 75   |

第2表において、実施例1と比較例1とを比較すると、エントレーナー（第二成分）としてアセトンを追加した比較例1では、カフェイン除去率が59%、カフェイン選択率比が157であるのに対し、エントレーナー（第二成分）としてエタノールを追加した実施例1では、カフェイン除去率が95%、カフェイン選択率比が1270であり、超臨界状態の第一成分および第二成分から成る溶液で植物材料からカフェインを抽出する場合、エントレーナー（第二成分）としてアセトンを用いた場合よりもエタノールを用いた場合の方が、かなり高いカフェイン除去率ならびにかなり高いカフェイン選択率比を示すことが判明した。

また、比較例2は、エントレーナー（第二成分）を追加しない場合の例であるが、カフェイン除去率およびカフェイン選択率比はそれぞれ25%および75であり、実施例1および比較例1におけるそれらの値に比べてはるかに低く、植物材料からのカフェイン抽出には、エントレーナー（第二成分）の添加が大きな効果を示すことが判った。

#### 〔作用効果の説明〕

水の存在下に、適用条件で超臨界状態の第一成分および第二成分から成る溶液で植物材料からカフェインを抽出する場合に、第二成分としてアセトン等を用いていた従来公知の脱カフェイン化法は、抽出時間を短くすることはできるが、カフェイン除去率およびカフェイン選択性が低いという欠点があったのであるが、これに対し、本発明の方法は、第二成分として炭素数1～4個の低級脂肪族飽和一価アルコール類から選ばれた少なくとも1種のアルコール系有機溶剤を用いることによって、植物材料から有用物質を抽出することなく、短い抽出時間で、そして高い選択性かつ高い除去率でもってカフェインを抽出除去する方法を提供し得る効果を奏するものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の方法による植物材料の脱カフェイン化法の一例を示すフロー図である。第2図は、第1図に類似した装置で構成され、本発明の方法を実施するに際して用いた実験装置のフロ

ー図である。

第1図において、

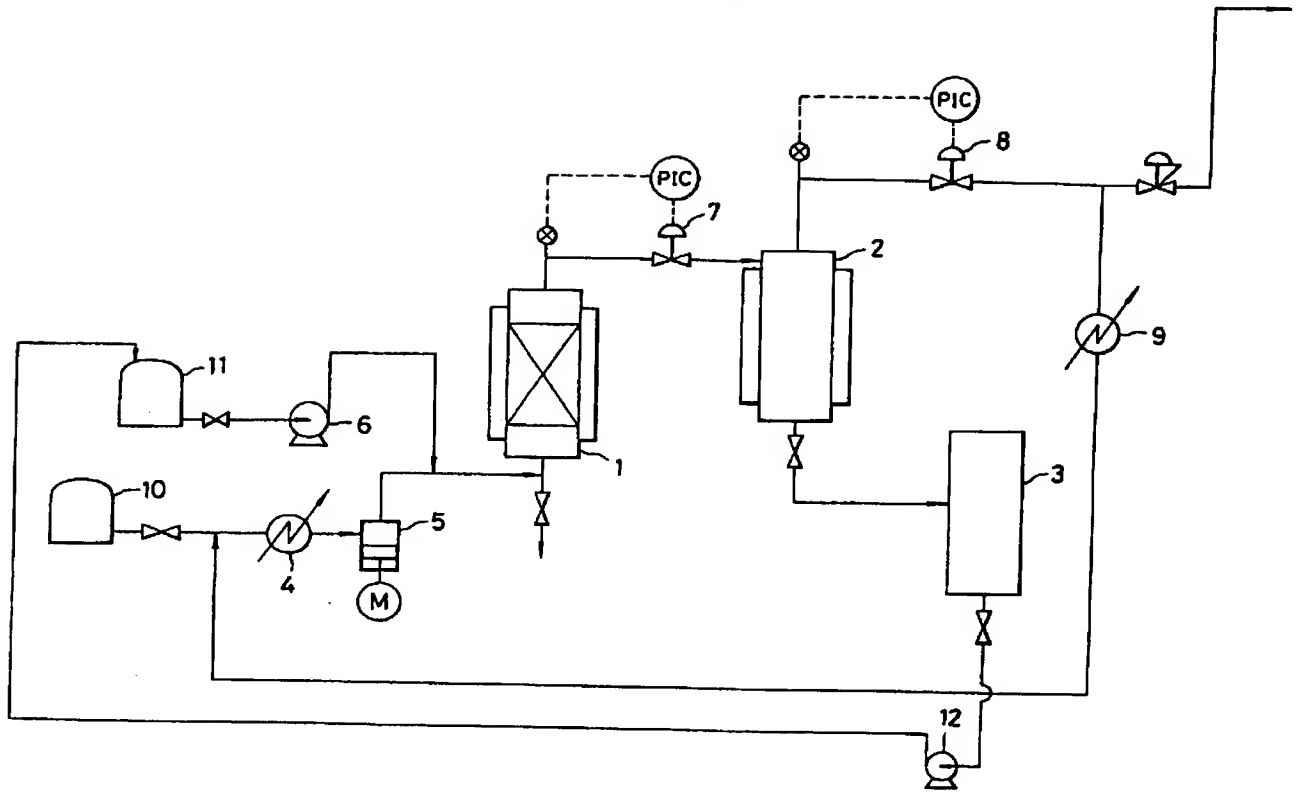
1；抽出器、2；分離器、3；分離系、4；熱交換器、5；循環ポンプ、6；供給ポンプ、7；圧力調節弁、8；圧力調節弁、9；熱交換器、10；貯槽、11；貯槽、12；溶剤回収ポンプ。

第2図において、

21；抽出器、22；第一分離器、23；第二分離器、24；CO<sub>2</sub>ポンプ、25；熱交換器、26；CO<sub>2</sub>ポンプ、27；エントレーナー供給ポンプ、28；抽出器ヒーター、29；圧力調節弁、30；圧力調節弁、31；圧力調節弁。

特許出願人 宇部興産株式会社

第 1 図



第 2 図

